

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-087760

(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 04-078860

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1992

(72)Inventor : YAMAZOE NOBORU  
MIURA NORIO  
ANDO MASAMI  
NAKAYAMA CHIAKI

(30)Priority

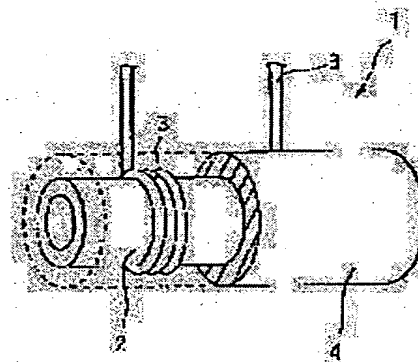
Priority number : 03 78549 ... Priority date : 18.03.1991 ... Priority country : JP

## (54) GAS SENSOR AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the sensitivity to NH<sub>3</sub> and to shorten a response time and a recovery time by using WO<sub>3</sub> as metal oxide becoming the main component of a sensor and adding a specific additive thereto to form a porous sintered body.

**CONSTITUTION:** A pair of Pt wires 3, 3 are wound around a cylindrical alumina pipe 2 and a metal oxide semiconductor layer 4 composed of a porous sintered body wherein at least one of Rt, Ru, Au, Ag, Rh and Pd is added to WO<sub>3</sub> is formed to the pipe 2 so as to cover the Pt wires 3, 3. In the production of a sensor, at first, ammonium para-tungstate [(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O] being a start material is thermally decomposed in air at 600° C for 5hr to obtain a powder sample. Next, Pt, Ru, Au, Ag, Ph or Pd is added to the powder sample and the resulting mixture is baked in air at 600° C for 5hr to obtain a powder which is, in turn, kneaded with vehicle to be molded and baked to form the metal oxide semiconductor layer 4. A gas sensor enhanced in the sensitivity to NH<sub>3</sub> and excellent in response and recovery speeds is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3097287

## 書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平5-87760  
(43)【公開日】平成5年(1993)4月6日  
(54)【発明の名称】ガスセンサ及びその製造方法  
(51)【国際特許分類第5版】

G01N 27/12

C 7363-2J

M 7363-2J

【審査請求】未請求

【請求項の数】2

【全頁数】5

(21)【出願番号】特願平4-78860

(22)【出願日】平成4年(1992)2月28日

(31)【優先権主張番号】特願平3-78549

(32)【優先日】平3(1991)3月18日

(33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】000010087

【氏名又は名称】東陶機器株式会社

【住所又は居所】福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)【発明者】

【氏名】山添 ▲のぼる▼

【住所又は居所】福岡県春日市松ヶ丘4-32

(72)【発明者】

【氏名】三浦 則雄

【住所又は居所】福岡県福岡市中央区平尾3-17-5-301

(72)【発明者】

【氏名】安藤 正美

【住所又は居所】神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社茅ヶ崎工場内

(72)【発明者】

【氏名】中山 千秋

【住所又は居所】神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社茅ヶ崎工場内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】下田 容一郎(外2名)

## 要約

(57)【要約】

【目的】NH<sub>3</sub>(アンモニアガス)を検出するにあたり、200~500℃で高感度なガスセンサを提供すること。【構成】ガスセンサ1は筒状アルミナ管2に一对のPt線3, 3を巻回し、このPt線3, 3を包むようにWO<sub>3</sub>にPt, Ru, Au, Ag, Rh及びPdのうちの少なくとも1種を添加してなる金属酸化物半導体4を形成している。

感度を高める試みがなされているが、いずれも被検出ガス( $\text{NH}_3$ )に接触してから定常値になるまでの時間と、被検出ガスがなくなってからの初期値に戻るまでの回復時間が長く、且つ低濃度のガスに対する感度が十分ではない。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく本発明は、ガスセンサの主体となる金属酸化物を $\text{WO}_3$ とし、この金属酸化物に加える添加物をPt、Ru、Au、Ag、Rh及びPdのうちの少なくとも1種とした。

【0008】

【作用】ガスセンサの主体となる金属酸化物を従来の $\text{SnO}_2$ から酸性の強い $\text{WO}_3$ とすることで、 $\text{NH}_3$ に対する感度が大幅に向上する。

【0009】

【実施例】以下に本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。ここで、図1及び図2はいずれも本発明に係るガスセンサの斜視図である。

【0010】図1に示すガスセンサ1は筒状アルミナ管2に一对のPt線3、3を巻回し、このPt線3、3を包むように $\text{WO}_3$ にPt、Ru、Au、Ag、Rh及びPdのうちの少なくとも1種を添加してなる多孔質焼結体からなる金属酸化物半導体層4を形成している。この金属酸化物半導体層4の製法について以下に述べる。

【0011】先ず、パラタングステン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ を出発原料とし、これを空气中で $600^\circ\text{C}$ 、5時間熱分解して $\text{WO}_3$ の粉末試料を得る。次いで、この粉末試料にPt、Ru、Au、Ag、RhまたはPdを添加し、空气中で $600^\circ\text{C}$ 、5時間焼成して得た粉末をビヒクルとともに混練して成形した後焼成することで金属酸化物半導体層4を形成する。

【0012】図2に示すガスセンサ11はアルミナ基板12に一对の櫛形Au電極13、13を焼成により形成し、このAu電極13、13が接続する金属酸化物半導体層14を同じく焼成によりアルミナ基板12表面に形成している。この金属酸化物半導体層14は $\text{WO}_3$ にPt、Ru、Au、Ag、Rh及びPdのうちの少なくとも1種を添加している。尚、アルミナ等の基板に金属酸化物半導体層を薄膜状に形成せず、ある程度の厚みの金属酸化物半導体層に直接電極を埋設してもよい。

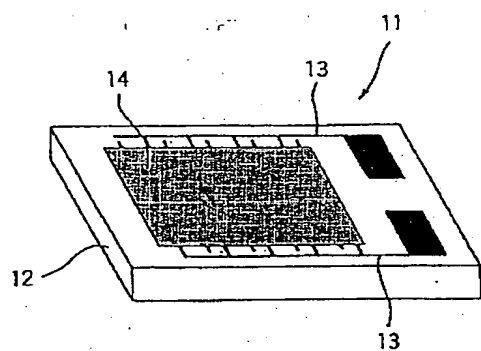
【0013】図3は $\text{WO}_3$ 単独からなる素子、 $\text{WO}_3$ に各種貴金属(Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd)を0.4wt%添加して作製した素子の50ppm $\text{NH}_3$ に対する温度とガス感度との関係を示すグラフである。この図から $\text{WO}_3$ 単独では $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ でのガス感度は5以下であるのに対し、上記貴金属を添加した素子のガス感度は $300^\circ\text{C}$ 以上において顕著に高くなることが分る。

【0014】また各種貴金属の添加の効果は、図3から $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Rh} > \text{Pd} \approx \text{Ag} > \text{Ru} > \text{無添加}$ の順であるが、Ptを添加した素子は、 $\text{NH}_3$ から空気に切り替えた時の回復時間が速く、 $200^\circ\text{C}$ におけるガス感度が非常に高い(610)にも拘らず、空気中から $\text{NH}_3$ 中に切り替えた時の応答が非常に遅い問題があった。これに対し、Auは応答性及びガス感度のいずれにおいても良好な結果が得られた。

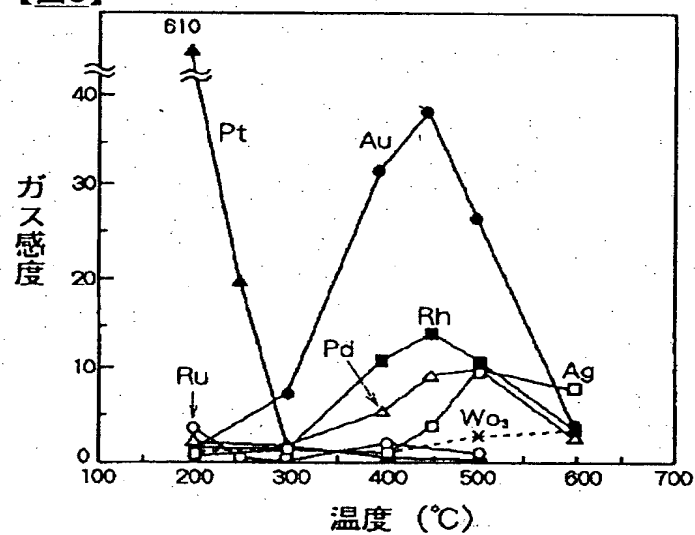
【0015】そこで、Auを添加した素子の $450^\circ\text{C}$ における $\text{NH}_3$ 濃度とガス感度との関係についての実験結果を図4に示し、また $450^\circ\text{C}$ で $\text{NH}_3$ 濃度50ppmまたは $450^\circ\text{C}$ の空気中の条件下でのAu添加量と素子抵抗値及びガス感度との関係についての実験結果を図5に示す。

【0016】図4からは、 $\text{NH}_3$ 濃度が5ppb～50ppmの間では $\text{NH}_3$ 濃度の対数とガス感度の対数とが直線関係になり、また $\text{NH}_3$ 濃度が5ppbの場合にはガス感度が2.3を示すことが分る。また図5からは、空気中の素子抵抗値はAu添加量の増加とともに増加し、0.8wt%で最大となり、その後わずかに減少し、これに対し $\text{NH}_3$ 濃度50ppmの雰囲気中での素子抵抗値はAu添加量の増加とともに徐々に増加することが分る。その結果、図にも示すようにAu添加量が0.8wt%付近においてガス感度が最大になる。

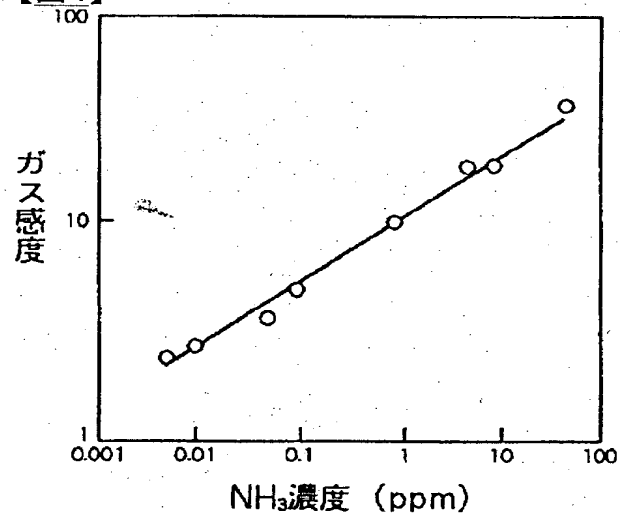
【0017】上記のAu添加量が約0.8wt%でガス感度が最大になるのは、Au粒子の分散状態を反映していると考えられるので、分散状態が異なってくるコロイド吸着法と含浸法によってAuを添加した場合の応答曲線(センサ出力)を図6に示す。ここで、コロイド吸着法は、パラタングステン酸アンモニウムなどを熱分解して得た $\text{WO}_3$ 粉末を上記貴金属のコロイド溶液中に添加攪拌せしめることで、 $\text{WO}_3$ 粉末表面に前記貴金属を吸着させる方法であり、この方法で得られた原料粉末をビヒ



【図3】



【図4】



【図5】